

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520101151593

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

Pt/Al₂O₃ 和 Ir/SiO₂ 催化剂上甲烷部分

氧化制合成气的同位素示踪研究

Isotopic Tracing Study of Methane Partial Oxidation to
Synthesis Gas over Pt/Al₂O₃ and Ir/SiO₂ Catalysts

李 虎

指导教师姓名: 翁维正 教授

万惠霖 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2013 年 6 月

论文答辩时间: 2013 年 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):
年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录	
摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 课题的研究背景和意义	1
1.2 甲烷转化合成气的方法	4
1.2.1 甲烷水蒸气重整反应 (Steam reforming)	4
1.2.2 甲烷二氧化碳重整反应 (CO ₂ reforming)	4
1.2.3 甲烷部分氧化反应 (Partial oxidation of methane)	5
1.3 甲烷催化部分氧化制合成气研究进展	6
1.3.1 甲烷部分氧化制合成气的催化剂类型	7
1.3.1.1 过渡金属碳化物	7
1.3.1.2 金属氧化物催化剂	7
1.3.1.3 负载型 Ni、Co、Fe 催化剂	8
1.3.1.4 负载型贵金属催化剂	9
1.3.2 甲烷部分氧化制合成气反应需要解决的问题	10
1.3.2.1 催化剂的积碳问题研究	10
1.3.2.2 催化剂床层热点问题研究	11
1.3.3 甲烷部分氧化制合成气的机理研究	12
1.3.3.1 燃烧-重整机理	12
1.3.3.2 直接氧化机理	14
1.3.4 同位素技术在反应机理方面的应用	15
1.4 论文的构想与目的	16
1.5 论文组成与概要	17
参考文献	19
第二章 实验部分	29
2.1 主要原料与试剂	29
2.2 催化剂制备	30
2.3 催化剂常规表征	31

2.3.1 比表面积 (BET) 测试	31
2.3.2 化学吸附测试 (金属分散度)	31
2.3.3 程序升温还原 (H ₂ -TPR)	32
2.4 催化剂性能评价	33
2.4.1 稳态流动反应	33
2.4.2 脉冲反应	34
第三章 Pt/Al₂O₃ 催化剂的物化表征及其 POM 反应性能	39
3.1 催化剂的比表面积和金属分散度测试	39
3.2 催化剂的 H ₂ -TPR 表征	40
3.3 催化剂的 POM 反应性能评价	43
3.3.1 催化剂在 POM 反应起燃过程中的性能评价	43
3.3.2 催化剂上 POM 反应氧化区的确定	45
3.4 本章小结	48
参考文献	50
第四章 Pt/Al₂O₃ 和 Ir/SiO₂ 催化剂床层氧化区上 H₂ 和 CO 生成路径 的同位素示踪研究	53
4.1 Pt/Al ₂ O ₃ 和 Ir/SiO ₂ 催化剂床层氧化区上 H ₂ 的生成路径考察	53
4.1.1 Pt/Al ₂ O ₃ 催化剂床层氧化区上 H ₂ 的生成路径考察	55
4.1.2 Ir/SiO ₂ 催化剂床层氧化区上 H ₂ 的生成路径考察	61
4.2 Pt/Al ₂ O ₃ 和 Ir/SiO ₂ 催化剂床层氧化区上 CO 的生成路径考察	66
4.2.1 Pt/Al ₂ O ₃ 催化剂床层氧化区上 CO 的生成路径考察	66
4.2.2 Ir/SiO ₂ 催化剂床层氧化区上 CO 的生成路径考察	75
4.3 本章小结	81
参考文献	83
发表的文章目录	85
致谢	87

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 General Introduction	1
1.1 The background and significance of the research	1
1.2 Process for methane conversion to synthesis gas	4
1.2.1 Steam reforming	4
1.2.2 CO ₂ reforming	4
1.2.3 Partial oxidation of methane	5
1.3 Progress in the study of the POM to synthesis gas	6
1.3.1 Kinds of the catalysts	7
1.3.1.1 Transition metal carbides catalysts	7
1.3.1.2 Metal oxide catalysts	7
1.3.1.3 Supported Ni, Co, Fe catalysts	8
1.3.1.4 Supported noble metal catalysts	9
1.3.2 Problems need to be resolved for the POM reaction applications	10
1.3.2.1 Carbon decomposition on the catalysts	10
1.3.2.2 Hot spots in catalysts beds	11
1.3.3 Reaction mechanism of the POM reaction	12
1.3.3.1 Combustion and reforming reaction mechanism	12
1.3.3.2 Direct partial oxidation mechanism	14
1.3.4 Application of deuterium isotope effect in the reaction mechanism ...	15
1.4 Objectives of this thesis	16
1.5 Outline of this thesis	17
References	19
Chapter 2 Experimental	29
2.1 The main reagents	29
2.2 Catalyst preparation	30
2.3 Characterization of the catalyst	31
2.3.1 Surface area characterization	31
2.3.2 Chemisorption characterization	31
2.3.3 H ₂ -TPR characterization	32
2.4 Catalytic performance tests	33

2.4.1	Steady-state flow reaction.....	33
2.4.2	Pulse reaction	34
Chapter 3 Characterization and reaction activity of Pt/Al₂O₃ catalyst		39
3.1	Surface area and chemisorption characterization	39
3.2	H ₂ -TPR characterization	40
3.3	Catalytic performance of POM reaction over Pt/Al ₂ O ₃ catalyst.....	43
3.3.1	The ignition temperation of POM reaction.....	43
3.3.2	The determination of oxidation zone of POM reaction	45
3.4	Conclusions.....	48
	References.....	50
Chapter 4 Isotopic tracing study of the reaction pathway of H₂ and CO over Pt/Al₂O₃ and Ir/SiO₂ catalysts in the oxidation zones		53
4.1	The reaction pathway of H ₂ over Pt/Al ₂ O ₃ and Ir/SiO ₂ catalysts in the oxidation zone.....	53
4.1.1	The reaction pathway of H ₂ over Pt/Al ₂ O ₃ catalyst in the oxidation zone	55
4.1.2	The reaction pathway of H ₂ over Pt/Al ₂ O ₃ catalyst in the oxidation zone.....	61
4.2	The reaction pathway of CO over Pt/Al ₂ O ₃ and Ir/SiO ₂ catalysts in the oxidation zone.....	66
4.2.1	The reaction pathway of CO over Pt/Al ₂ O ₃ catalyst in the oxidation zone.....	66
4.2.2	The reaction pathway of CO over Ir/SiO ₂ catalyst in the oxidation zone	75
4.3	Conclusions.....	81
	References.....	83
List of Publications		85
Acknowledgements.....		87

摘要

本论文的主要目的是探究 Pt/Al₂O₃ 和 Ir/SiO₂ 催化剂上甲烷部分氧化 (POM) 制合成气反应的机理。在论文的第一部分工作中, 采用低温 N₂ 吸附、O₂ 化学吸附、H₂-O₂ 滴定和 H₂-TPR 等实验技术对催化剂进行了表征, 并以 CH₄/O₂/Ar = 2/1/97 为原料气考察了不同温度下催化剂的反应性能, 确定 Pt/Al₂O₃ 和 Ir/SiO₂ 上 POM 反应的起燃温度分别为 420 和 370 °C。采用脉冲实验技术考察了 CH₄/O₂/Ar = 2/1/97 混合气在不同装量的 Pt/Al₂O₃ 和 Ir/SiO₂ 催化剂床层上的 POM 反应情况, 确定了催化剂床层的氧化区 (即原料气中 O₂ 未耗尽的区域) 和重整区 (原料气中 O₂ 已耗尽的区域)。研究表明, 在 750 °C (700 °C) 以及载气流速为 120 mL/min 的实验条件下, Pt/Al₂O₃ (Ir/SiO₂) 床层氧化区内已有大量 CO 和 H₂ 生成。通过对比氧化区和重整区内合成气生成的速率可知重整反应对氧化区内 CO 和 H₂ 生成的贡献很小, 说明氧化区内 H₂ 和 CO 的生成主要来源于 CH₄ 的直接部分氧化反应。

在论文的第二部分, 采用 H-D 和 ¹⁶O-¹⁸O 同位素示踪技术考察了 Ar 稀释的 CH₄/D₂O, CH₄/O₂/D₂O, CD₄/O₂/H₂O 和 He 稀释的 CH₄/H₂¹⁸O 和 CH₄/¹⁶O₂/H₂¹⁸O 等混合气在与氧化区长度相当的 Pt/Al₂O₃ 和 Ir/SiO₂ 催化剂床层上的反应情况。H-D 同位素实验结果表明, 与单纯的甲烷水蒸气重整反应 (CH₄/D₂O/Ar = 2/2/96) 相比, 在甲烷的水蒸气重整和甲烷部分氧化反应可同时进行的情况下 (CH₄/O₂/D₂O/Ar = 2/1/2/95), Pt/Al₂O₃ 和 Ir/SiO₂ 催化剂床层氧化区上生成的氢气主要来自甲烷的部分氧化反应。在与氧化区长度相当的 Pt/Al₂O₃ 和 Ir/SiO₂ 催化剂床层上脉冲 CH₄/¹⁶O₂/H₂¹⁸O/He 混合气的同位素示踪实验结果表明, 两种催化剂的氧化区内生成的一氧化碳均以 C¹⁶O 为主, 说明 CH₄ 与 ¹⁶O₂ 反应生成 C¹⁶O 的速率明显快于其与 H₂¹⁸O 反应生成 C¹⁸O 的速率, 因此氧化区内生成的一氧化碳主要源于 CH₄ 与 ¹⁶O₂ 的直接部分氧化反应。

关键词: 甲烷部分氧化; 合成气; Pt/Al₂O₃, Ir/SiO₂; 反应机理; 脉冲反应; 同位素示踪

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

This dissertation focuses on mechanistic study on the partial oxidation of methane (POM) to synthesis gas over Pt/Al₂O₃ and Ir/SiO₂ catalysts in oxidation zone. In the first part of the paper, the catalyst was characterized by N₂ adsorption at low temperature, O₂ chemisorption and H₂ - O₂ titration, H₂-TPR techniques. Under CH₄/O₂/Ar = 2/1/97 mixtures, Catalytic performance of Pt/Al₂O₃ and Ir/SiO₂ catalysts were investigated at different temperatures to make sure the ignition temperature of Pt/Al₂O₃ (420 °C) and Ir/SiO₂ (370 °C) catalyst. Then we did pulse reaction experiment under temperatures (750 or 700 °C) by changing different catalyst beds to find the oxidation zone (where O₂ still remains) of the catalyst bed and reforming zone (where O₂ exhausted). It was found that, at 750 or 700 °C, carrier gas = 120 mL/min, CO and H₂ had been exist in oxidation zone of Pt/Al₂O₃ and Ir/SiO₂ catalysts, and reforming zone play a little role in the total reaction. these mean synthesis gas could be produced in the situation that O₂ still remains by direct partial oxidation of CH₄.

At the second section, isotopic tracing experiment of H-D and ¹⁶O-¹⁸O were used by pulsing CH₄/D₂O/Ar, CH₄/O₂/D₂O/Ar, CD₄/O₂/H₂O/Ar, CD₄/O₂/H₂O/Ar, CH₄/H₂¹⁸O/He and CH₄/¹⁶O₂/H₂¹⁸O/He mixture over catalyst bed of the oxidation length of Pt/Al₂O₃ and Ir/SiO₂ catalysts to identify the major reactions responsible for synthesis gas formation. The results of H-D isotopic experiments inferred that a large amount of H₂ over both catalysts came from direct oxidation of methane under the existed condition of CH₄/O₂/D₂O/Ar mixture compared to the methane stream reforming circumstance (CH₄/D₂O/Ar). We also found the results that C¹⁶O was major products of carbon monoxide over CH₄/¹⁶O₂/H₂¹⁸O/He mixture in the oxidation zone of same catalyst beds over Pt/Al₂O₃ and Ir/SiO₂ catalysts suggested that the major reaction responsible for synthesis gas formation in oxidation zone was pyrolysis of methane to form hydrogen carbon adspecies followed by coupling of two surface hydrogen atoms to H₂ and partial oxidation of surface carbon species to carbon monoxide.

Keywords: methane partial oxidation; synthesis gas; Pt/Al₂O₃; Ir/SiO₂; reaction mechanism; pulse reaction; isotopic tracing experiment

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 课题的研究背景和意义

伴随着世界经济的复苏与发展,迫使各国对资源的供应需求日益扩大,加上由于资源分布不均、欧佩克等石油巨头组织的垄断造成的国际石油价格的持续上涨、石油资源短缺等因素对能源化工的挑战;同时近年来人们对环境保护呼声的日益增强及发展低碳经济的要求,促使以煤、石油、天然气三大主要化石能源为原料的消费结构发生根本变化。燃料结构的多元化促使化石燃料在能源消费增长中的比例减少,在以后 20 年,化石燃料增长在能源消费增长中将减少到占 64%。据《BP 2030 年世界能源展望》报告,未来天然气在一次性能源的需求中增长最快,到 2035 年占全部能源消费结构的 25% 左右,远远超过其他化石能源,预计到 2030 年天然气将成为全球最快的化石燃料,需求达到 4500 亿立方米/天,相比 2010 年,增长幅度为 40% , 年均增速为 2.1%。然而亚洲是世界最大的天然气生产和消费增长地区,其中中国占该地区消费增长的 56%。所以多元化的全球能源消费结构将会由天然气替代煤和石油占据主导地位^[1-2]。

基于我国具有“富煤、贫油、少气”的特点,注定了其能源消费结构以煤为主,但是近年来中国经济的高速发展,对能源的需求突飞猛进,尤其是对石油的依赖程度,据不完全统计,2013 年进口石油的比例占到全部石油产品的 60% 以上。与石油相反,中国天然气资源的储量十分乐观,天然气资源的可探明储量可达 47 万亿立方米,可采储量预测达到 14 万亿立方米(世界天然气储量的第 15 位)^[3], 占世界天然气探明总储量的 1.3%。虽然我国天然气资源储量在世界名列前茅,但是由于其主要分布在偏远的荒漠地带和与煤共生的煤层气、页岩气,另外还有分布于大陆架上、海底或是陆地冻土地带的天然气水合物(可燃冰),但是由于运输不方便;加上我国对天然气开采技术能力不强,导致我国对天然气的利用率不高,大概仅有 3.5%,远低于世界平均水平(24%)和发达国家(美国、俄罗斯、日本、德国)的水平^[4-5]。随着经济的发展和科学技术的进步,我国天然气的产量迅速增长,1998 - 2008 十年间天然气探明储量的年均增长率为 6.5%。而同期我国天然气产量的年均增长率达到 12.7%,2008 年天然气产量达

到 763 亿立方米，储量的增长速度远远跟不上需求的增长速度，造成我国天然气储采比从 1998 年的 58.7 年持续下降到 2008 年的 32.3 年，远低于同期世界 63.3 年的平均水平。中国的天然气需求将以年均 7.6% 的增幅迅速增长，到 2030 年，消费量将达到 430 亿立方英尺/日，接近欧盟当前水平（470 亿立方英尺/天）。但由于起点低，天然气在中国一次能源所占份额仍然相对较低（2010 年为 4%，2030 年将达到 9%）。天然气是当今世界上公认的清洁能源，燃烧后产生的二氧化碳和氮氧化物仅为煤的 50% 和 20%，污染为石油的 1/4，煤的 1/800^[6]。近年来，随着“西气东输”大型工程的实施，西部偏远地区储藏着丰富的天然气资源，特别是塔里木盆地天然气的发现，使我国成为继俄罗斯、卡塔尔、沙特阿拉伯等国之后的天然气大国。另外我国还从中亚和俄罗斯东西伯利亚地区引进大量的天然气，填补因国内天然气消费过快而导致供应量的不足。因此，加快发展天然气工业，培育并完善天然气市场，对于改善我国的能源消费结构、保护生活生态环境、缓解石油供需矛盾、保障我国国民经济发展和国家能源安全，具有重大的战略意义^[7]。

天然气的主要成分是 CH_4 ，其结构和性质都非常稳定， $\text{CH}_3\text{-H}$ 的解离能高达 439.3 kJ/mol，转化产物的性质活泼，因此产物收率受到很大的限制。如何研究和开发高活性的催化剂活化和转化甲烷制得液体燃料和相应的化工产品不仅对工业化生产具有极大的经济意义及应用前景^[8-10]，而且对改善生态环境也具有重大意义。

目前，甲烷有效的转化途径主要有两种：

一、直接转化

直接法是指通过选择氧化、氧化偶联、甲烷芳构化等反应将直接转化为甲醇、乙烯、芳香烃等液体燃料和化工产品。但是，在现在阶段甲烷直接转化普遍存在转化率和产率低的问题，缺乏经济合理性，难满足工业化的要求，如图1.1所示

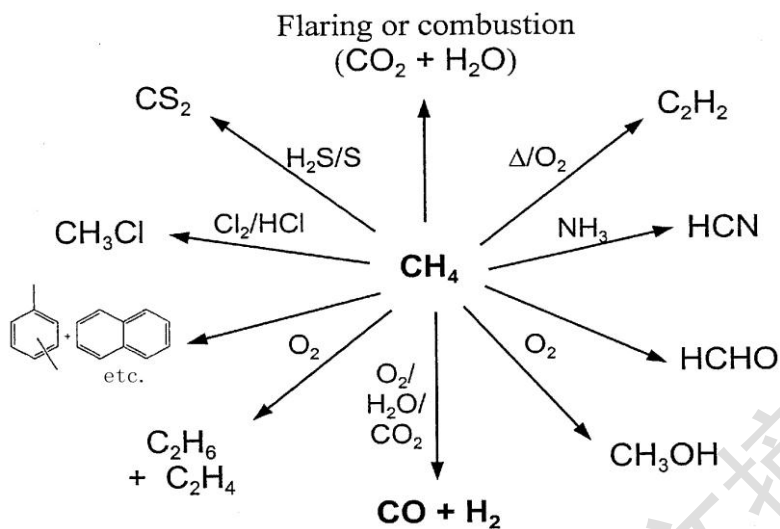


图1.1 甲烷的转化途径概况

Fig. 1.1 Summary of methane conversion routes

二、间接转化

利用甲烷转化为高附加值产物的有效途径之一是将其首先转化为合成气 ($\text{CO}+\text{H}_2$),即所谓的中间产物,然后利用合成气作原料制的甲醇、液体燃料及其他的一系列重要的化工产品^[1],转化途径如图1.2所示。

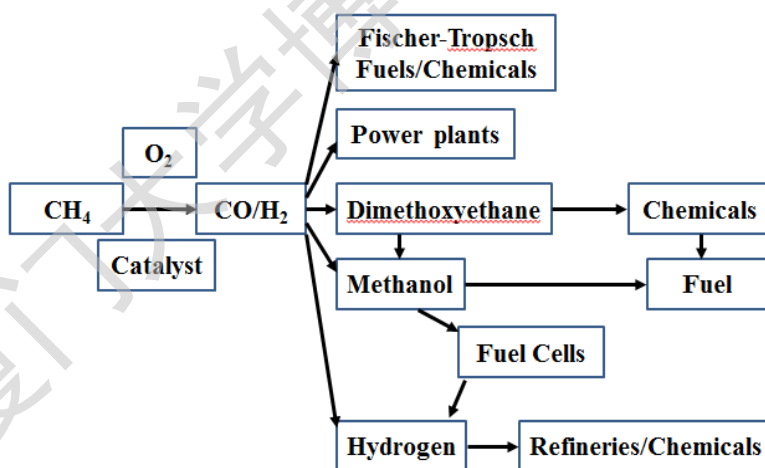


图1.2 合成气的转化途径概况

Fig. 1.2 Summary of syngas conversion routes

1.2 甲烷转化合成气的方法

目前, 文献上报道的有水蒸气重整^[12-15], 二氧化碳重整^[16-22], 甲烷部分氧化 (POM) ^[23-26] 等三种转化途径, 其热力学分析如图 1.3 所示。

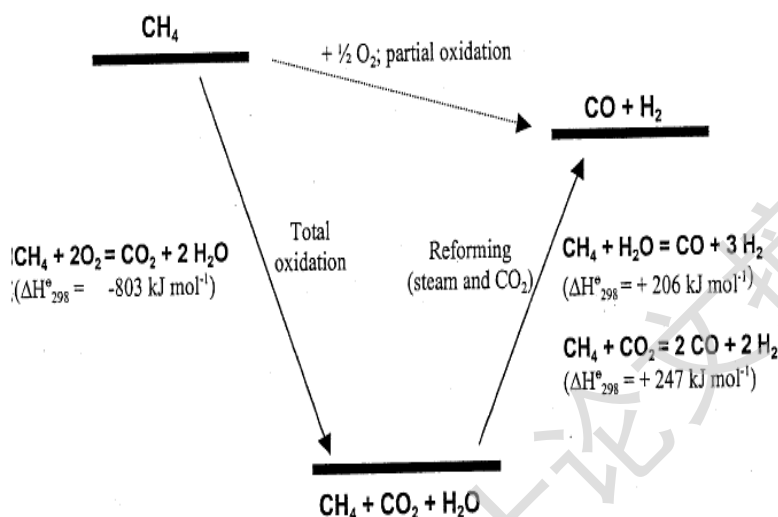


图1.3 甲烷部分氧化反应的热力学示意图^[27]

Fig. 1.3 Thermodynamic representation of the partial oxidation of methane

1.2.1 甲烷水蒸气重整反应 (Steam reforming)



甲烷-水蒸气重整早在 1926 年被 BASF 工业化, 目前已成熟的应用于工业化生产, 成为天然气制备合成气的主要途径, 到目前为止, 90% 的合成气均来自于水蒸气重整工艺^[28]。它是一个强吸热的反应, 且生成的合成气 $\text{H}_2/\text{CO} = 3$, 适合合成氨及制氢气, 但是此法耗能高, 对设备要求较高 (耐高压), 生产能力低; 反应催常用镍基化剂, 易积碳而失去活性, 应提高水的含量来抑制积碳生成; 产物 H_2/CO 的比值过大, 不利于后续的甲醇合成和 F-T 合成等后续反应。

1.2.2 甲烷水二氧化碳重整反应 (CO₂ reforming)



近年来全球温室效应带来的环境问题已经引起人们的关注, 而 CH_4 和 CO_2 是温室效应的罪魁祸首。如何降低温室效应带来的环境问题, 改善地球表面的生态环境, 是值得科学家们备受关注的的事情。而甲烷-二氧化碳重整反应恰恰

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库